

D6

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 379 948
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90100870.6

(51) Int. Cl.⁵: **C25D 3/32, C25D 3/60,
C25D 3/56**

(22) Anmeldetag: 17.01.90

(30) Priorität: 25.01.89 DE 3902042

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.90 Patentblatt 90/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB LU NL

(71) Anmelder: Blasberg-Oberflächentechnik
GmbH
Postfach 13 02 51 Merscheider Strasse 165
D-5650 Solingen 13(DE)

(72) Erfinder: Metzger, Willi
Daimlerstrasse 6
D-5650 Solingen 19(DE)
Erfinder: Schmitz, Manfred
Henriettenstrasse 6
D-5650 Solingen 19(DE)
Erfinder: Schmidt, Karl-Jürgen
Meisenburgerweg 17
D-5650 Solingen 1(DE)

(74) Vertreter: Werner, Hans-Karsten, Dr. et al
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

(54) **Wässrige, saure Lösungen für die elektrolytische Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen.**

(57) Beschrieben werden wässrige, saure Lösungen für die elektrolytische Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen zur verbesserten galvanischen Abscheidung im hohen Stromdichtebereich und gleichmäßigen Glanzstreuung von im niedrigen Stromdichtebereich abgeschiedenen Metallen. Die erfindungsgemäßen Lösungen enthalten ein Gemisch aus Metallsalzen, freier Alkansulfonsäure, nicht ionogenen Netzmitteln und gegebenenfalls aromatische kurzkettige Aldehyde und/oder gegebenenfalls aromatische Ketone und/oder gegebenenfalls kurzkettige ungesättigte Carbonsäuren. Die erfin-

dungsgemäßen Lösungen sind dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz Zinn- und/oder Bleisalze der Alkansulfonsäure verwendet werden, wobei die Alkylgruppe der Alkansulfonsäure aus 1 bis 5 C-Atomen besteht, freie Alkansulfonsäure Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen aufweist und als weiterer Glanzbildner ein Gemisch aus einem Reaktionsprodukt aus Acetaldehyd und/oder seinen Aldolkondensationsprodukten mit Ammoniak und/oder acyclischen Ketonen und/oder aliphatischen Aminen, Amiden, Aminosäuren und/oder Hydrazinverbindungen enthalten ist.

EP 0 379 948 A2

Wäßrige, saure Lösungen für die elektrolytische Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wäßrige, saure Lösungen für die elektrolytische Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen enthaltend ein Gemisch aus Zinn- und/oder Bleisalzen einer Alkansulfonsäure, freier Alkansulfonsäure, wobei die Alkylgruppe der Alkansulfonsäure aus 1 bis 5 C-Atomen besteht, nicht ionogenem Netzmittel und gegebenenfalls aromatischen kurzkettigen Aldehyden und/oder gegebenenfalls aromatischen Ketonen und/oder gegebenenfalls kurzkettigen ungesättigten Carbonsäuren.

In der DE-PS 1 260 262 werden Aldolkondensationsprodukte beschrieben, die wäßrigen Bädern zur galvanischen Abscheidung von Zinn als Glanzbildner zugegeben werden. Die US-PS 2,525,942 betrifft die Verwendung von Alkansulfonsäurederivaten in Lösung zur Metallabscheidung. In der US-PS 4,582,576 wird ein Verfahren beschrieben, das aus alkansulfonsäurehaltigen Bädern glänzende Zinn- Zinn/Bleischichten abscheidet. Die dort beschriebenen wäßrigen, sauren Lösungen enthalten Metallsalze, freie Alkan- oder Alkanolsulfonsäure, Netzmittel, einen kurzkettigen aliphatischen Aldehyd, einen aromatischen Aldehyd, gegebenenfalls ein aromatisches Keton und eine ungesättigte, kurzkettige Carbonsäure. Die dort beschriebenen Zusammensetzungen haben den Nachteil, daß sie nur eine schlechte Belastbarkeit im hohen Stromdichtebereich aufweisen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, wäßrige, saure Lösungen bereitzustellen, die eine bessere Belastbarkeit im hohen Stromdichtebereich aufweisen und eine gleichmäßige Glanzstreuung über den gesamten Stromdichtebereich ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben gelöst werden durch eine wäßrige, saure Lösung für die elektrolytische Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen, enthaltend ein Gemisch aus Zinn- und/oder Bleisalzen einer Alkansulfonsäure, freier Alkansulfonsäure, wobei die Alkylgruppe der Alkansulfonsäure aus 1 bis 5 C-Atomen besteht, nicht ionogenem Netzmittel und gegebenenfalls aromatischen kurzkettigen Aldehyden und/oder gegebenenfalls aromatischen Ketonen und/oder gegebenenfalls kurzkettigen ungesättigten Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß als weiterer Glanzbildner ein Gemisch aus einem Reaktionsprodukt aus Acetaldehyd und/oder seinen Aldolkondensationsprodukten mit Ammoniak und/oder acyclischen Ketonen und/oder aliphatischen Aminen, Amiden, Aminosäuren und/oder Hydrazinverbindungen enthalten ist.

Als Netzmittel wird bevorzugt ein nicht-ionoge-

nes Netzmittel des Alkylarylpolyglykoletertyps gewählt. Wird als Glanzbildner ein Gemisch aus einem Reaktionsprodukt aus Acetaldehyd und/oder seinen Aldolkondensationsprodukten mit acyclischen Ketonen gewählt, so enthält das aliphatische Keton vorzugsweise 10 C-Atome im Molekül. In bevorzugter Weise werden im Gemisch gegebenenfalls Naphthaldehyd, Chloracetophenon oder Benzalacetone, Formaldehyd oder Acetaldehyd sowie als ungesättigte Carbonsäure Methacrylsäure oder Methylmethacrylsäure zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen, sauren Lösungen enthalten vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% des oder der entsprechenden Metallsalze, 6 bis 20 Gew.-% der Alkansulfonsäure, 0,1 bis 5 Gew.-% nicht-ionogenen Netzmittels, 0,1 bis 5 Gew.-% des Aldolkondensationsprodukts, gegebenenfalls 0,1 bis 3 % des aromatischen Aldehyds, gegebenenfalls 0,01 bis 1,0 Gew.-% des aromatischen Ketons, gegebenenfalls 0,01 bis 1,0 Gew.-% des kurzkettigen aliphatischen Aldehyds, sowie gegebenenfalls 0,01 bis 1 % der ungesättigten Carbonsäure. Die Angaben beziehen sich auf Mischungen, die auf 1 Liter fertige Lösung eingestellt werden.

In einem Vergleich wurde eine Lösung gemäß Beispiel 1 der US-PS 4,582,576 nachgestellt. Dabei zeigte sich, daß erst nach Zugabe von etwa 10 ml/L des erfindungsgemäß verwendeten Aldolkondensationsproduktes, bekannt aus der DE-PS 1 260 262, brauchbare Ergebnisse hinsichtlich der Glanzbildung im hohen Stromdichtebereich zu verzeichnen waren.

Die Verwendung von Aldolkondensationsprodukten gemäß der DE-PS 1 260 262 in einem Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen führt überraschenderweise zu einer verbesserten galvanischen Abscheidung im hohen Stromdichtebereich, und gleichzeitig wird eine gleichmäßige Glanzstreuung im niedrigen Stromdichtebereich erzielt.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Verfahrensparameter: Die Brauchbarkeit des Elektrolyten wurde zur Zinn- und/oder Blei/Zinn-Abscheidung in einer Hull-Zelle nach DIN 50 957 geprüft. Temperatur: 20 -25 °C, Expositionszeit: 5 Minuten mit mechanischer Rührbewegung, Anoden Zinn bzw. Blei-Zinn analog der Zusammensetzung des Niederschlags. Kathodenmaterial Stahlblech, Zellstrom 2, 3 oder 4 Ampere pro Zelle.

Beispiel 1

20 g/l Zinn-(II) als Zinnmethansulfonat

70 g/l Methansulfonsäure
 5 g/l Arkopal N-150 (Nonylphenolpolyglykoether
 mit 10 Mol ÄO)
 10 g/l Aldolkondensationsprodukt nach DPA 1 260
 262
 1 g/l Methanal 40 Vol.-%

Beispiel 2

25 g/l Zinn-(II) als Zinnmethansulfonat
 2,5 g/l Blei-(II) als Bleimethansulfonat
 100 g/l Methansulfonsäure
 10 g/l Sapogenat T 130
 (Tributylphenolpolyglykoether mit 13 Mol ÄO)
 2 g/l 1-Naphthaldehyd
 2 g/l Methacrylsäure
 2 ml/l Aldolkondensationsprodukt

Beispiel 3

18 g/l Zinn-(II) als Zinnmethansulfonat
 2 g/l Blei-(II) als Bleimethansulfonat
 50 g/l Methansulfonsäure
 14 g/l Lutensol AP 10 (Nonylphenolpolyglykoether
 mit 10 Mol ÄO)
 10 g/l Aldolkondensationsprodukt nach DPA 1 260
 262
 0,04g/l Benzalaceton
 0,8 g/l Naphthaldehyd
 0,8 g/l Methanal 40 %
 1,6 g/l Methacrylsäure

Beispiel 4

12 g/l Zinn-(II) als Zinnmethansulfonat
 8 g/l Blei-(II) als Bleimethansulfonat
 150 g/l Methansulfonsäure
 5 g/l Arkopal N-150 (Nonylphenolpolyglykoether
 mit 15 Mol ÄO)
 6 g/l Aldolkondensationsprodukt nach DPA 1 260
 262
 0,8 g/l Naphthaldehyd
 4 ml/l Methanal 40 Vol.-%

Die Beispiele 1 bis 4 gewährleisten jeweils eine
 sehr gute galvanische Abscheidung im hohen
 Stromdichtebereich und gewährleisten gleichzeitig
 eine gleichmäßige Glanzstreuung im niedrigen
 Stromdichtebereich.

Vergleichsbeispiel 1

20 g/l Zinn-(II) als Zinnmethansulfonat
 100 g/l Methansulfonsäure
 g/l Lutensol AP 10 (Nonylphenolpolyglykoether mit
 10 Mol ÄO)
 0,2 g/l Benzalaceton
 1 g/l Methylmethacrylat

Bei der Zusammensetzung des Beispiels 1 der
 US-Patentschrift wurde bei 2 Ampere Zellenstrom
 ein gleichmäßiger Glanz nur im Bereich von 1 - 8
 Ampere/dm² erreicht. Oberhalb 8 A/dm² traten
 amorphe Anbrennungen auf. Im niedrigen Strom-
 dichtebereich < 1 A/dm² war die Abscheidung mil-
 chig matt.

Nach Zugabe von 10 ml/l des erfindungsgemä-
 ßen Zusatzes war das Blech von 0,2 bis 10 A/dm²
 gleichmäßig glänzend.

Bei einem Zellenstrom von 3 A konnte die
 Belastbarkeit im hohen Stromdichtebereich sogar
 auf 20 A/dm² erhöht werden.

Ansprüche

1. Wäßrige, saure Lösungen für die elektrolyti-
 sche Abscheidung von Zinn und/oder
 Blei/Zinnlegierungen enthaltend ein Gemisch aus
 Zinn- und/oder Bleisalzen einer Alkansulfonsäure,
 freier Alkansulfonsäure, wobei die Alkylgruppe der
 Alkansulfonsäure aus 1 bis 5 C-Atomen besteht,
 nicht ionogenem Netzmittel und gegebenenfalls
 aromatischen kurzkettigen Aldehyden und/oder ge-
 gebenenfalls kurzkettigen ungesättigten Carbon-
 säuren, dadurch gekennzeichnet, daß als weiterer
 Glanzbildner ein Gemisch aus einem Reaktionspro-
 dukt aus Acetaldehyd und/oder seinen Aldolkon-
 densationsprodukten mit Ammoniak und/oder acy-
 clischen Ketonen und/oder aliphatischen Aminen,
 Amiden, Aminosäuren und/oder Hydrazinverbindun-
 gen enthalten ist.

2. Wäßrige, saure Lösung nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-ionogene
 Netzmittel, ein Alkylarylpolyglykoether ist.

3. Wäßrige, saure Lösung nach Anspruch 1
 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das acycli-
 sche Keton ein aliphatisches Keton mit bis zu 10
 C-Atomen im Molekül ist.

4. Wäßrige, saure Lösungen nach einem der
 Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
 als aromatischer Aldehyd Naphthaldehyd, als aro-
 matisches Keton Chloracetophenon oder Benzala-
 ceton, als kurzkettiger Aldehyd Formaldehyd oder
 Acetaldehyd sowie als ungesättigte Carbonsäure
 Methacrylsäure oder Methylmethacrylsäure im Ge-
 misch enthalten ist.

5. Wäßrige, saure Lösung nach einem der An-
 sprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß sich
 die Menge der Komponenten bezogen auf mit
 Wasser auf 1 Liter fertige Lösungen einzustellen-
 des Gemisch beläuft auf

a) 5 bis 25 Gew.-% des oder der entspre-
 chenden Metallsalze,

b) 6 bis 20 Gew.-% der Alkansulfonsäure,

c) 0,1 bis 5 Gew.-% nicht-ionogenen Netz-
 mittels,

d) 0,1 bis 5 Gew.-% des Aldolkondensationsprodukts,

e) gegebenenfalls 0,1 bis 3 % des aromatischen Aldehyds,

f) gegebenenfalls 0,01 bis 1,0 Gew.-% des aromatischen Ketons,

g) gegebenenfalls 0,01 bis 1,0 Gew.-% des kurzkettigen aliphatischen Aldehyds,

h) gegebenenfalls 0,01 bis 1 % der ungesättigten Carbonsäure.

6. Verwendung einer wäßrigen, säuren Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in einem Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 379 948 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90100870.6

(51) Int. Cl.⁵: **C25D 3/32, C25D 3/60,
C25D 3/56**

(22) Anmeldetag: 17.01.90

(30) Priorität: 25.01.89 DE 3902042

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.90 Patentblatt 90/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB LU NL

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 31.07.91 Patentblatt 91/31

(71) Anmelder: Blasberg-Oberflächentechnik
GmbH
Postfach 13 02 51 Merscheider Strasse 165
W-5650 Solingen 13(DE)

(72) Erfinder: Metzger, Willi
Dalmierstrasse 6
W-5650 Solingen 19(DE)
Erfinder: Schmitz, Manfred
Henriettenstrasse 6
W-5650 Solingen 19(DE)
Erfinder: Schmidt, Karl-Jürgen
Meisenburgerweg 17
W-5650 Solingen 1(DE)

(74) Vertreter: Werner, Hans-Karsten, Dr. et al
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
W-5000 Köln 1(DE)

(54) **Wässrige, saure Lösungen für die elektrolytische Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen.**

(57) Beschrieben werden wässrige, saure Lösungen für die elektrolytische Abscheidung von Zinn und/oder Blei/Zinnlegierungen zur verbesserten galvanischen Abscheidung im hohen Stromdichtebereich und gleichmäßigen Glanzstreuung von im niedrigen Stromdichtebereich abgeschiedenen Metallen. Die erfindungsgemäßen Lösungen enthalten ein Gemisch aus Metallsalzen, freier Alkansulfonsäure, nicht ionogenen Netzmitteln und gegebenenfalls aromatische kurzkettige Aldehyde und/oder gegebenenfalls aromatische Ketone und/oder gegebenenfalls kurzkettige ungesättigte Carbonsäuren. Die erfindungsgemäßen Lösungen sind dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz Zinn- und/oder Bleisalze der Alkansulfonsäure verwendet werden, wobei die Alkylgruppe der Alkansulfonsäure aus 1 bis 5 C-Atomen besteht, freie Alkansulfonsäure Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen aufweist und als weiterer Glanzbildner ein Gemisch aus einem Reaktionsprodukt aus Acetaldehyd und/oder seinen Aldolkonden-

sationsprodukten mit Ammoniak und/oder acyclischen Ketonen und/oder aliphatischen Aminen, Amiden, Aminosäuren und/oder Hydrazinverbindungen enthalten ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 0870

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	US-A-4 582 576 (OPASKAR) - - - -		C 25 D 3/32
A	US-A-4 132 610 (DOHI) - - - -		C 25 D 3/60 C 25 D 3/56
A,D	DE-B-1 260 262 (BLASBERG) - - - - -		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 D 3/32 C 25 D 3/56 C 25 D 3/60 C 25 D 3/36
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16 Mai 91	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
<div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div><div>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div>			